

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-198942

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 08 G 59/20 | NHQ | | | |
| 59/40 | NHX | | | |
| 59/50 | NJA | | | |
| C 08 L 63/00 | NKT | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-27698

(22)出願日 平成7年(1995)1月25日

(71)出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(72)発明者 川崎 秀夫
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72)発明者 佐藤 茂
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72)発明者 名越 崇
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 本多 一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】エポキシ樹脂(A)と、m-キシレンジアミン、ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、メチレンジ(シクロヘキシルアミン)、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれた1種または2種以上のアミン化合物を、(1)マンニッヒ変性方法、(2)エポキシ化合物付加変性方法、(3)マイケル付加変性方法、(4)ポリアミド化変性方法、(5)ケチミン化変性方法からなる群から選ばれた1種または2種以上の変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物からなるエポキシ樹脂硬化剤(B)と、無機質充填剤(C)と、を含む湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物である。

【効果】湿潤面ないし水中で施工しても、基材への塗布性および接着性が良好で、塗膜を形成した場合に防食性に優れた塗膜を与え、更に施工箇所周辺や作業環境の水質を汚染することも少ない。

BEST AVAILABLE COPY

1
【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（A）と、
m-キシレンジアミン、ビス-（アミノメチル）シクロヘキサン、メチレンジ（シクロヘキシルアミン）、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれた1種または2種以上のアミン化合物を、下記の（1）～（5）からなる群：

（1）フェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法

（2）エポキシ化合物を反応させるエポキシ化合物付加変性方法

（3）置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法

（4）ポリカルボン酸を反応させるポリアミド化変性方法

（5）ケトン化合物を反応させるケチミン化変性方法

から選ばれた1種または2種以上の変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物からなるエポキシ樹脂硬化剤（B）と、
無機質充填剤（C）と、を含む湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂（A）が多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル及び多核二価フェノールにアルキレンオキサイドを付加せしめ、そのヒドロキシル基をグリシジルエーテル化して得られるポリグリシジルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂（A）が多核二価フェノールのポリグリシジルエーテルである請求項2記載の湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂（A）がビス-（ヒドロキシフェニル）アルカンのポリグリシジルエーテルである請求項3記載の湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂硬化剤（B）が、m-キシレンジアミン、ビス-（アミノメチル）シクロヘキサン、メチレンジ（シクロヘキシルアミン）、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれた1種または2種以上のアミン化合物を（1）フェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法および／または（2）置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物からなる請求項1～4のうちいずれか一項記載の湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物に関するもので、詳しくは、湿潤面ないし水中において、塗料、接着剤またはシーリング

材等として施工するためのエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、水との接触が多い構築物や船舶等については、水の基材への浸透防止や防錆等の目的で、水中ないし湿潤面において塗料やシーラー剤が施工される場合が多い。特に、エポキシ樹脂系の塗料、シーリング材は、その防食性能や接着性能から、施工の要望が大きく、その目的のために、湿潤面ないし水中施工用のエポキシ樹脂組成物が開発されてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来開発されてきている湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物は、基材への付着力が十分でなかったり、長期の防食性能が満足出来るものでなかったり、または湿潤面ないし水中で施工した場合に、それと接触する水や作業環境を汚染したりする等の問題があった。

【0004】 そこで本発明の目的は、湿潤面ないし水中で施工しても、基材への塗布性および接着性が良好で、塗膜を形成した場合に防食性に優れた塗膜を与え、更に施工個所周辺や作業環境の水質を汚染することの少ない、湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するために、エポキシ樹脂（A）と、m-キシレンジアミン、ビス-（アミノメチル）シクロヘキサン、メチレンジ（シクロヘキシルアミン）、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれた1種または2種以上のアミン化合物を、下記の（1）～（5）からなる群：

（1）フェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法

（2）エポキシ化合物を反応させるエポキシ化合物付加変性方法

（3）置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法

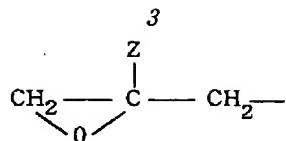
（4）ポリカルボン酸を反応させるポリアミド化変性方法

（5）ケトン化合物を反応させるケチミン化変性方法

40 から選ばれた1種または2種以上の変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物からなるエポキシ樹脂硬化剤（B）と、無機質充填剤（C）と、を含む湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物である。

【0006】 以下、本発明を具体的に説明する。本発明に使用される上記のエポキシ樹脂（A）としては、塗料、接着剤、シーリング材等に使用し得る各種のエポキシ樹脂を挙げることができる。かかるエポキシ樹脂は、一般式：

【化1】



(式中、Zは水素原子、メチル基、エチル基等を示す。)で示される置換または非置換のグリシジル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂であり、例えばグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミン基、グリシジルイミン基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂を挙げができる。

【0007】前記のグリシジルエーテル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(A-1)としては、(1)例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンの如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル(A-1-1)、(2)例えばレゾルシノール、ハイドロキノン、パイロカテコール、フロログリシノール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン等の單核多価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-2)、(3)例えば2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチル-3-メトキシフェニル)-メタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシ-2-クロルフェニル)-エタン、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシナフチル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、3, 3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、1, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 2-ビス-(フェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-プロパンの如きビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカンあるいは4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニルの如きジヒドロキシビフェニルあるいはビス-(4-

50 【0008】また、前記のグリシジルエステル基を分子

4
ヒドロキシフェニル)-スルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、クロル-2, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、5-クロル-2, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、5-クロル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3'-クロル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのようなジー(ヒドロキシフェニル)-スルホン-あるいはビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エーテル、4, 3'--(または4, 2'-または2, 2')-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 6-ジメチルジフェニルエーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)-エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-クロルフェニル)-エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)-エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-プロムフェニル)-エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-クロルナフチル)-エーテル、ビス-(2-ヒドロキシビフェニル)-エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 6-ジメトキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジエトキシジフェニルエーテルのようなジー(ヒドロキシフェニル)-エーテル、あるいは1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、1, 3, 3-トリメチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-6-ヒドロキシインダン、2, 4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルベンタン等の多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-3)、(4)例えば1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-テトラメチルベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-テトラエチルベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシクロミル)-テトラエチルベンゼン等のその他の多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-4)、(5)例えばフェノール類とカルボニル化合物の初期縮合物(例えばフェノール樹脂初期縮合物、フェノール-アクロレイン縮合反応生成物、フェノール-グリオキザール縮合反応生成物、フェノール-ベンジアリル縮合反応生成物、レゾルシノール-アセトシ縮合反応生成物、キシレン-フェノール-ホルマリン初期縮合物)、フェノール類とポリクロルメチル化芳香族化合物の縮合生成物)等の多核多価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-5)、(6)例えば前記の(1)～(5)に例示された多価アルコール、单核多価フェノール、多核二価フェノール、多核多価フェノール等に例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加せしめ、そのヒドロキシル基をグリシジルエーテル化して得られるポリグリシジルエーテル(A-1-6)等が挙げられる。

内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(A-2)としては、例えば脂肪族ポリカルボン酸、芳香族カルボン酸のポリグリシジルエステル、アクリル酸のグリシジルエステルの単独重合体あるいは共重合体等が挙げられ、さらに、前記のグリシジルアミノ基またはグリシジルイミノ基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(A-3)としては、例えばアニリンまたはベンゼン核にアルキル置換基を有するアニリン等の芳香族アミン、該芳香族アミンと例えばホルムアルデヒド等のアルデヒドとの初期縮合物、該芳香族アミンと該アルデヒドとフェノール類との初期縮合物のアミン基をグリシジルアミノ基あるいはグリシジルイミノ基に変換したポリグリシジル化合物等が挙げられる。

【0009】前記のエポキシ樹脂の中で、好ましいもの一群は前記(3)に例示された多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-3)及び前記(3)に例示された多核二価フェノールに例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加せしめ、そのヒドロキシル基をグリシジルエーテル化して得られるポリグリシジルエーテル(A-1-6)であり、前記の一群の中で特に好ましいの一群は、前記(3)に例示された多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-3)の中のビスー(ヒドロキシフェニル)アルカンのポリグリシジルエーテルである。

【0010】これらのエポキシ樹脂は1種だけを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、また、上記のエポキシ樹脂と相溶する他の樹脂と併用してもよい。かかる樹脂としては、例えばリン酸変性エポキシ樹脂、キレート化能を有するエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエステル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、チオコール樹脂、石炭・石油樹脂、変性ブタジエン-アクリロニトリル樹脂、酢酸ビニル樹脂等があげられる。

【0011】また、本発明においてはエポキシ樹脂の希釈剤として、例えばオレフィンオキサイド、グリシジルメタクリレート、オクチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、p-s e c. -ブチルフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、 α -ビニンオキサイド等のモノエポキシ化合物；例えばブタジエンオキサイド、ジメチルベンタンジオキサイド、ジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジーないしボリーエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジーないしボリープロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビニル

シクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、リモネンジオキサイド、レゾルシンジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、2-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル等のジーないしボリーエポキシ化合物の如き反応性希釈剤、例えばジブチルフタレート、グリコールエーテル-エステル、スチレン、フェノール類等の非反応性希釈剤等も使用できる。

【0012】本発明に使用されるエポキシ樹脂硬化剤(B)は、m-キシレンジアミン、ビスー(アミノメチル)シクロヘキサン、メチレンジ(シクロヘキシルアミン)、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれた1種または2種以上のアミン化合物を下記の(1)～(5)からなる群：

- (1) フェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法
- (2) エポキシ化合物を反応させるエポキシ化合物付加変性方法
- (3) 置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法
- (4) ポリカルボン酸を反応させるポリアミド化変性方法
- (5) ケトン化合物を反応させるケチミン化変性方法

から選ばれた1種または2種以上の変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物である。

【0013】前記のマンニッヒ変性方法に使用されるフェノール類としては、例えばフェノール、アルキル置換フェノール、クレゾール、ハロゲン置換フェノール、アニソール、ビスフェノール-A、ビズフェノール-Fおよびそれらの混合物等が代表例として挙げられ、また前記のマンニッヒ変性方法に使用されるカルボニル基を有する化合物としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトンおよびそれらの混合物等が代表例として挙げられ、それぞれについて、その他のフェノール類およびその他のカルボニル化合物も使用できる。

【0014】また、前記のエポキシ化合物付加変性方法に使用されるエポキシ化合物としては、例えば前記のエポキシ樹脂(A)として例示された各種のエポキシ樹脂や前記のエポキシ樹脂の反応性希釈剤として例示された各種のエポキシ化合物等が挙げられ、前記のマイケル付加変性方法に使用しうる置換または非置換のアクリル化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が代表例として挙げられ、それぞれについて、その他のエポキシ化合物およびその他の置換または非置換のアクリル化合物も使用できる。

【0015】さらに、前記のポリアミド化変性方法に使

用されるポリカルボン酸としては、例えばモノマー酸、ダイマー酸、トリマー酸、トール油脂肪酸、フタル酸、マレイン酸等が代表例として挙げられ、その他のポリカルボン酸も使用でき、さらにまた前記のケチミン化変性方法に使用されるケトン化合物としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソブロビルケトン、メチルイソブチルケトン等が代表例として挙げられ、その他のケトン化合物も使用できる。

【0016】前記のエポキシ樹脂硬化剤（B）の中で好ましいものは、例えばm-キシレンジアミン、ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、メチレンジ(シクロヘキシルアミン)、ノルボネンジアミンからなる群から選ばれたアミン化合物をフェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法および/または置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法によって変性した変性物またはそれらの混合物である。

【0017】前記のエポキシ樹脂硬化剤（B）の配合量は、エポキシ樹脂（A）中に含まれるエポキシ基1当量に対して、エポキシ樹脂硬化剤（B）中に含まれる活性水素が約0.5~2.0当量となるような量が好ましく、特に0.7~1.5当量となるような量が好ましい。上記の配合量が少なすぎると、硬化が遅くなり、また多すぎると硬化物の物性が低下するので好ましくない。

【0018】本発明の無機充填剤（C）としては、例えばエポキシ樹脂系の塗料、接着剤、シーリング材等に使用しうる充填剤が使用でき、かかる無機充填剤（C）としては、例えば二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の無機酸化物、硫酸バリウム等の無機硫酸塩、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、マイカ、亜鉛華、硫酸バリウム、アルミナ、カオリン、ベントナイト、アタパルジャイト、モンモリロナイト、セピオライト、その他の粘土鉱物等が挙げられる。特に水中での施工用エポキシ樹脂組成物については、水中での汚染性を防ぐために塗料は沈降させる必要があるので、比重は3.0以上の無機充填剤を使用するのが好ましい。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物における無機充填剤（C）の配合量は、全体に対して、10~70重量%が好ましく、この範囲より多くなると樹脂塗料の粘度が高くなつて、塗布作業性が低下し、また前記の範囲より少なくなると水中での基材との塗着性が悪く、基材に塗布しても水の浮力、水流等によって塗膜が剥がれ易くなるので、好ましくない。

【0020】また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、その初期粘度が25℃で10~5,000ポアズのものが好ましく、この範囲外では作業性に支障を來す場合がある。粘度調整のためには、各種の反応性または非反応性

のエポキシ希釈剤を使用でき、その使用量が30重量%より少なければ、性能を損ねることがない。

【0021】また、顔料分散性を向上するための、例えば界面活性剤等の助剤や消泡を目的とした消泡剤も使用することができ、その使用量が少なければ、本発明のエポキシ樹脂組成物の目的とする性能を損なうことはない。

【0022】さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物にはその他の添加剤も使用でき、かかる添加剤としては、例

10 えば弁柄、黄鉛、黄色酸化鉄、チタン白、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色顔料；例えばクロム酸系、モリブデン酸系、リン酸系、ホウ酸系、フェライト系、鉛酸系等の防錆顔料；例えばガラスフレーク、ステンレスフレーク、アルミフレーク等のリン片状顔料；例えばアスペスト、植物纖維、ガラスファイバー、カーボンファイバー、合成纖維等の纖維物質；例えば亜酸化銅、トリフェニル錫ハイドロオキサイド、ビストリップチル錫- α 、 α' -ジプロモサクシネート、その他の有機防汚剤等の防汚剤；例えばエチレンジアミンテトラ酢酸等のキレート化剤；例えば銅粉末、銅合金粉末、亜鉛粉末、アルミニウム粉末、鉄粉等の金属粉末；例えばマークロロプロピルトリメトキシシラン、マークロロプロピルメチルジアルコキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、マークタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、マークタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、マークリシドキシプロピルトリメトキシシラン、マークリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、マークルカブトプロピルトリメトキシシラン、マークアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-マークアミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)-マークアミノプロピルメチルジメトキシシラン、マー-(ポリエチレンアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)-マークアミノプロピルトリメトキシシラン、マークウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルアミノエトキシプロピルジアルコキシシラン、N'-ビニル40 ベンジル-N-トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン塩等のシランカップリング剤；その他の添加剤として沈降・タレ防止剤、増粘剤、防菌・防黴剤、導電剤、難燃剤、可塑剤、安定剤等が挙げられる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）と無機充填剤（C）と必要なら、その他の成分を予めサンドミル、三本ロール等の分散機で混合し、充填剤を均一に分散せしめてエポキシ樹脂混合物を調製し、これとは別に、エポキシ樹脂硬化剤（B）と必要なら、その他の成分を均一に混合してエポキシ樹脂硬化剤50 混合物を調製して置いて、施行時に上記のエポキシ樹脂

混合物と上記のエポキシ樹脂硬化剤混合物をミキサーで混合して使用する。

【0024】また、本発明のエポキシ樹脂組成物を水中で塗布する場合は、基材表面をサンドblast等の一般的な前処理を行った後、ハケ、ヘラまたはローラーで塗布し、湿潤面に塗布する場合は、2液タイプのスプレー ガン等を使用するのが作業効率を高めるのに有効である。

【0025】

【実施例】以下、本考案を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。

製造例1：エポキシ樹脂硬化剤(I)の製造

m-キシレンジアミン(三菱ガス化学社製)136部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(アデカレジンEP-4100、旭電化工業社製)95部とを100℃付近で2時間反応させ、粘稠な液体のエポキシ樹脂硬化剤(I)を得た。

【0026】製造例2：エポキシ樹脂硬化剤(II)の製造

1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学社製)142部とダイマー酸(ハリマ化成社製)180部とを最高180℃で6時間反応させ、粘稠な液体のエポキシ樹脂硬化剤(II)を得た。

【0027】製造例3：エポキシ樹脂硬化剤(III)の製造

メチレンジ(シクロヘキシルアミン)(新日本理化社製)210部とアクリロニトリル53部とを70℃付近で2時間反応させ、液状のエポキシ樹脂硬化剤(III)を得た。

【0028】製造例4：エポキシ樹脂硬化剤(IV)の製造
ノルボルネンジアミン(三井東圧化学社製)146部とフェノール94部と37%ホルマリン水溶液82部とを最高150℃で4時間脱水縮合し、粘稠な液体のエポキシ樹脂硬化剤(IV)を得た。

【0029】製造例5：エポキシ樹脂硬化剤(V)の製造
メチレンジ(シクロヘキシルアミン)210部とメチルイソブチルケトン100部を窒素ガス下に110℃で6時間還流脱水し、最後に110℃で2時間減圧脱水し

て、エポキシ樹脂硬化剤(V)を得た。

【0030】比較製造例1：エポキシ樹脂硬化剤(VI)の製造

テトラエチレンペントミン189部とダイマー酸(ハリマ化成社製)200部とを最高180℃で6時間反応させ、粘稠な液体のエポキシ樹脂硬化剤(VI)を得た。

【0031】比較製造例2：エポキシ樹脂硬化剤(VII)の製造

ヘキサメチレンジアミン116部とアクリロニトリル53部とを70℃付近で2時間反応させ、液状のエポキシ樹脂硬化剤(VII)を得た。

【0032】実施例1～5および比較例1、2

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂(旭電化工業社製EP-4100)60部、ブチルグリシジルエーテル(反応性希釈剤)5部、酸化チタン5部、硫酸バリウム30部を三本ロールで混合してエポキシ樹脂混合物を得た。

しかる後に、このエポキシ樹脂混合物100部に、下記の表1に示された量の、前記の製造例1～5および比較製造例1、2で製造されたエポキシ樹脂硬化剤をミキサーで混合して本発明のエポキシ樹脂組成物および比較のためのエポキシ樹脂組成物を得た。これらのエポキシ樹脂組成物を、水中に浸漬した500×500×1mmの鋼板上にハケもしくはコテを用いて水中で塗布して、塗布作業性、汚染性、接着力を評価し、下記の表1に示される結果を得た。なお、評価方法は下記の通りである。

【0033】塗布作業性は、前記のように鋼板上にハケもしくはコテを用いて水中で塗布したときに、水中浮遊物、水面浮上物または水の濁りが認められた場合に汚染性ありとした。

【0034】汚染性は、前記のように鋼板上にハケもしくはコテを用いて水中で塗布したときに、水中浮遊物、水面浮上物または水の濁りが認められた場合に汚染性ありとした。

【0035】接着力は、前記のように鋼板上にハケもしくはコテを用いて水中で塗布し、室温で1週間養生後、水中から鋼板を引き上げ、アドヒージョンテスターにより塗膜の接着力を測定して評価した。

【0036】

【表1】

11

12

| | | エポキシ樹脂 硬化剤 | 配合量 (部) | 塗布作業性 | 汚染性 | 接着力 (kgf/cm ²) |
|-----|---|---------------|------------|-------|-----|-------------------------------|
| 実施例 | 1 | I | 23 | 易 | なし | 25 |
| | 2 | II | 39 | 易 | なし | 23 |
| | 3 | III | 31 | 易 | なし | 28 |
| | 4 | IV | 30 | 易 | なし | 26 |
| | 5 | V | 51 | 易 | なし | 26 |
| 比較例 | 1 | VI | 23 | 困難 | あり | 5 |
| | 2 | VII | 20 | 困難 | あり | 4 |

【0037】実施例-6～10および比較例-3、4

ビスフェノール-F型エポキシ樹脂（旭電化工業社製E P-4901）45部、酸化チタン10部、タルク45部を三本ロールで混合してエポキシ樹脂混合物を得た。しかる後に、このエポキシ樹脂混合物100部に下記の表2に示された量の、前記の製造例1～5および比較製造例1、2で製造されたエポキシ樹脂硬化剤をミキサーで混合し、本発明のエポキシ樹脂組成物および比較のた*

*めのエポキシ樹脂組成物を得た。

【0038】これらのエポキシ樹脂組成物を、水中に浸漬した500×500×1mmの鋼板上にハケもしくは20コテを用いて水中で塗布して、塗布作業性、汚染性、接着力を評価し、下記の表2に示される結果を得た。なお、評価方法は、前記の通りである。

【0039】

【表2】

| | | エポキシ樹脂硬 化剤 | 配合量 (部) | 塗布作業性 | 汚染性 | 接着力 (kgf/cm ²) |
|-----|----|---------------|------------|-------|-----|-------------------------------|
| 実施例 | 6 | I | 17 | 易 | なし | 21 |
| | 7 | II | 28 | 易 | なし | 18 |
| | 8 | III | 22 | 易 | なし | 21 |
| | 9 | IV | 21 | 易 | なし | 19 |
| | 10 | V | 37 | 易 | なし | 21 |
| 比較例 | 3 | VI | 17 | 困難 | あり | 3 |
| | 4 | VII | 14 | 困難 | あり | 2 |

【0040】

【発明の効果】以上説明してきたように本発明においては、湿潤面ないし水中で施工しても、基材への塗布性および接着性が良好で、塗膜を形成した場合に防食性に優

れた塗膜を与え、更に施工箇所周辺や作業環境の水質を汚染することの少ない、湿潤面ないし水中施工用エポキシ樹脂組成物を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 村瀬 久
東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY